

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-278426

(43)Date of publication of application : 20.10.1998

(51)Int.Cl.

B41M 5/26
C09B 23/00
G11B 7/24

(21)Application number : 09-102487

(71)Applicant : HITACHI MAXELL LTD

(22)Date of filing : 04.04.1997

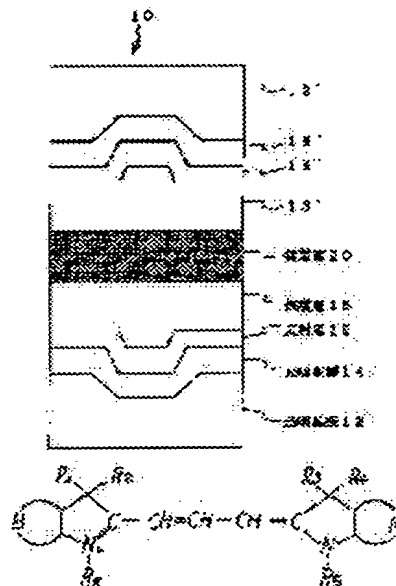
(72)Inventor : NAGATAKI YOSHIYUKI
NAGANO HIDEKI
TAKAZAWA KOJI

(54) OPTICAL RECORDING MEDIUM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a high-density optical recording medium capable of recording and reproducing with a laser beam source existing in a wavelength band of 630 to 660 nm of an oscillating wavelength.

SOLUTION: A laminated optical recording medium 10 contains a light absorbing layer 14 and a reflecting layer 16 on a board 12. The layer 14 contains trimethinecyanine dye represented by a formula, where B and N indicate atom group for forming benzene ring and naphthalene ring, R1, R2, R3, R4, R5 and R6 indicate independently hydrogen atom, alkyl group, alkoxy group, alkylhydroxy group, aralkyl group, alkenyl group, alkylcarboxyl group or alkylsulfonyl group, and X⁻ indicates halogen ion or perchloric acid ion.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-278426

(43) 公開日 平成10年(1998)10月20日

(51) Int.Cl.⁸

識別記号

F I

B 4 1 M 5/26

B 4 1 M 5/26

Y

C 0 9 B 23/00

C 0 9 B 23/00

L

G 1 1 B 7/24

5 1 6

G 1 1 B 7/24

5 1 6

審査請求 未請求 請求項の数 5 F D (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平9-102487

(22) 出願日 平成9年(1997)4月4日

(71) 出願人 000005810

日立マクセル株式会社

大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号

(72) 発明者 長瀬 義幸

大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マクセル株式会社内

(72) 発明者 長野 秀樹

大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マクセル株式会社内

(72) 発明者 高瀬 孝次

大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マクセル株式会社内

(74) 代理人 弁理士 川北 喜十郎 (外1名)

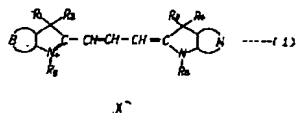
(54) 【発明の名称】 光記録媒体

(57) 【要約】

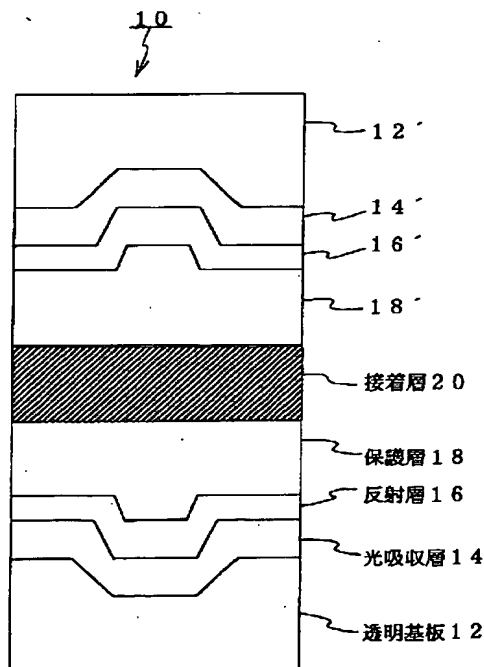
【課題】 発振波長が630～660nmの波長域に存在するレーザ光源で記録及び再生可能な高密度光記録媒体を提供する。

【解決手段】 貼り合わせ型の光記録媒体10は、基板12上に光吸収層14及び反射層16を有する。光吸収層14に下記一般式(1)で表されるトリメチンシアニン色素を含む。

【化1】



式(1)中、B及びNはそれぞれベンゼン環及びナフタレン環を形成する原子群であり、R₁、R₂、R₃、R₄、R₅及びR₆は、独立に、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルヒドロキシ基、アラルキル基、アルケニル基、アルキルカルボキシ基またはアルキルスルホニル基を示し、X⁻はハロゲンイオンまたは過塩素酸イオンを示す)

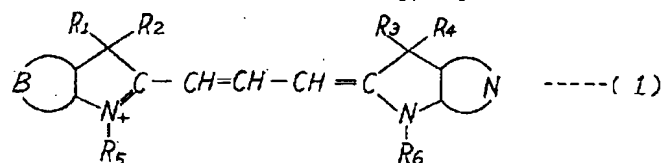


【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上に記録層及び反射層を有する光記録媒体において、

* 上記記録層に、下記一般式(1)で表されるトリメチンシアニン色素：

* 【化1】



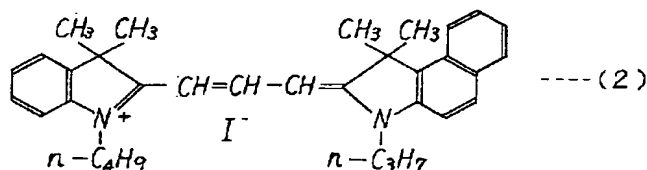
X⁻

(式(1)中、Bはベンゼン環または置換ベンゼン環を形成する原子群であり、Nはナフタレン環または置換ナフタレン環を形成する原子群であり、R₁、R₂、R₃、R₄、R₅及びR₆は、同一でも異なってもよく、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルヒドロキシ基、アラルキル基、アルケニル基、アルキルカルボキシ基またはアルキルスルホニル基を示し、X※

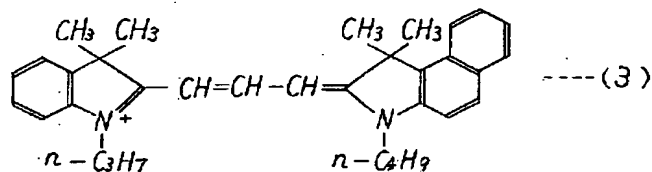
※⁻は、ClO₄⁻、BF₄⁻、SbF₆⁻、PF₆⁻またはヨウ素等のハロゲンを示す)を含むことを特徴とする光記録媒体。

【請求項2】 上記一般式(1)で表されるトリメチンシアニン色素が下記式(2)～(5)で表される化合物：

【化2】

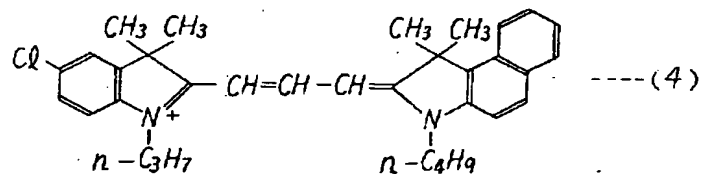


【化3】



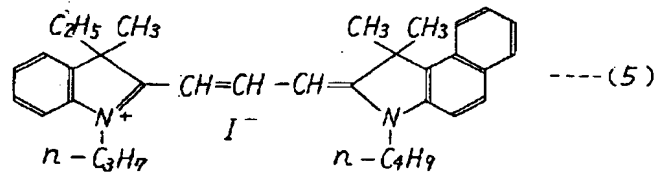
ClO₄⁻

【化4】



ClO₄⁻

【化5】



であることを特徴とする請求項1に記載の光記録媒体。

【請求項3】 上記記録層中にさらに別の有機色素を含み、記録光または再生光の特定波長に対する吸収及び反射特性が最適化されるように一般式(1)で表されるトリメチンシアニン色素と当該別の有機色素との混合比が調節されていることを特徴とする請求項1または2に記載の光記録媒体。

【請求項4】 少なくとも記録層及び反射層が形成された2枚の基板を、基板がそれぞれ外側に配置するように貼り合わせた構造を有することを特徴とする請求項1～3のいずれか一項に記載の光記録媒体。

【請求項5】 記録層及び反射層が形成された2枚の基板を、基板がそれぞれ外側に配置するように貼り合わせた構造を有する光記録媒体であって、上記記録層中に、トリメチンシアニン色素を含むことを特徴とする光記録媒体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する分野】本発明は、記録膜に有機色素を含む光記録媒体に関し、さらに詳細には記録膜にトリメチンシアニン色素を含み、630～660nmの波長領域内に発振波長が存在するレーザー光源で記録・再生を行うことができる追記型光記録媒体に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、情報化技術の発達により、小型で且つ大容量の記録媒体である光記録媒体が使用されている。かかる光記録媒体は、CD(コンパクトディスク)等の再生専用媒体、1回だけの書き込みが可能な追記型記録媒体、及び光磁気ディスクに代表される書換え型媒体に分類される。これらのうち追記型記録媒体としては、記録層に有機色素を用いたものが知られている。

【0003】特開平2-168446号公報には、高い反射率を有し、且つ情報の再生に関してはCDフォーマットに準拠する出力信号が得られる書き込み可能な光情報記録媒体、すなわち追記型のCD(CD-R:コンパクトディスクレコーダブル)が開示されている。この追記型CDは、プリフォーマットパターンが形成された基板面上に、有機色素から構成された記録層、反射層及び保護層が順次積層された構造を有しており、情報の記録の際には、レーザー光を記録層に照射し、レーザー光の熱エネルギーによって記録層を構成する有機色素を変質させてその光学的特性を変化させるとともに、記録部の下地である透明基板の一部を変形させる。このような光記録媒体の記録再生用光源には一般に波長770～8

30nmの近赤外線域で発振する半導体レーザーが用いられている。

【0004】ところで、最近、より記録密度の高い光記録媒体の開発が進められており、CD-R用の記録再生波長770nmよりも短波長の記録光を用いることによってビームスポット径を小さくして記録密度を高める方法が検討されている。このような高密度の光記録媒体は、動画のような大容量のデータを記録することができ、近年、DVD-R(デジタルバーサタイルディスク(デジタルビデオディスクともいう)・レコーダブル)として規格化が進められている。かかる高密度光記録媒体であるDVD-Rに使用される記録・再生用光源としては、630～660nmの波長域内で発振可能な半導体レーザーが検討されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、かかる630～660nmの波長域の記録光に対して、CD-R等の追記型光記録媒体に使用されている有機色素は、光の吸収率が極めて大きく、反射率が不足する結果、上記波長域で発振する半導体レーザーでは再生が不可能であるという問題があった。

【0006】特開平6-40162号公報には、短波長レーザーで記録・再生が可能な高密度光記録媒体が開示されている。この光記録媒体では、記録層の有機色素として吸収波長帯が610nmより短波長側にあるインドカルボシアニンを用いている(同公報の図3)。このため、630～660nmの波長域の光を殆ど吸収せず、発振波長域が630～660nmにある半導体レーザーでは記録することができない。

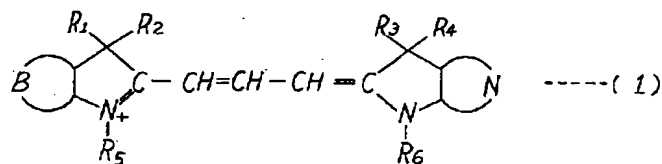
【0007】本発明は、前記従来技術の問題点を解決するためになされたものであって、その目的は、発振波長が630～660nmの波長域に存在するレーザー光源で記録及び再生可能な高密度な光記録媒体を提供することである。

【0008】本発明の第2の目的は、発振波長が630～660nmの波長域に存在するレーザー光源で記録及び再生可能な貼り合わせ型の高密度光記録媒体、特に、追記型DVD(DVD-R)を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明の第1の態様に従えば、基板上に記録層及び反射層を有する光記録媒体において、上記記録層に、下記一般式(1)で表されるトリメチンシアニン色素：

【化6】



----- (1)

 X^-

を含むことを特徴とする光記録媒体が提供される。

【0010】式(1)中、Bはベンゼン環または置換ベンゼン環を形成する原子群である。Bが置換ベンゼン環を形成する場合の置換基としては、特に限定がされないが、例えば、アルキル基、塩素等のハロゲン、アルコキシ基等が式(1)のトリメチンシアニン色素の溶媒に対する溶解性という点で好ましい。Nはナフタレン環または置換ナフタレン環を形成する原子群である。Nが置換ベンゼン環を形成する場合の置換基としては、特に限定がされないが、例えば、アルキル基、塩素等のハロゲン、アルコキシ基等が式(1)のトリメチンシアニン色素の溶媒に対する溶解性という点で好ましい。

【0011】式(1)中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、及び R_6 は、同一でも異なってもよく、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルヒドロキシ基、アラルキル基、アルケニル基、アルキルカルボキシ基またはアルキルスルホニル基を示す。 $R_1 \sim R_4$ は、メチル基またはエチル基が好ましく、 R_5 及び R_6 は、プロキ

10*ビル基、ブチル基またはペンチル基が式(1)のトリメチンシアニン色素の溶解性という点で好ましい。

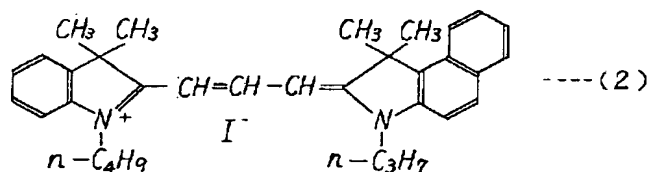
【0012】 X^- は、 ClO_4^- 、 BF_4^- 、 SbF_6^- 、 PF_6^- またはヨウ素等のハロゲンを示し、 ClO_4^- 及びヨウ素が好ましい。

【0013】式(1)で表されるトリメチンシアニン色素は、吸収帯が波長630~660nmに存在するため、この色素を記録層に用いることにより波長630~660nmの記録光に対する記録感度が高いと同時に、この波長域の再生光に対する反射率も十分である。それゆえ、本発明の光記録媒体は、発振波長が630~660nmの波長領域内にある半導体レーザーを用いて良好な記録・再生を行うことができる。

【0014】一般式(1)で表される化合物の好ましい具体例として下記(2)~(5)に示すトリメチンシアニン色素が挙げられる。

【0015】

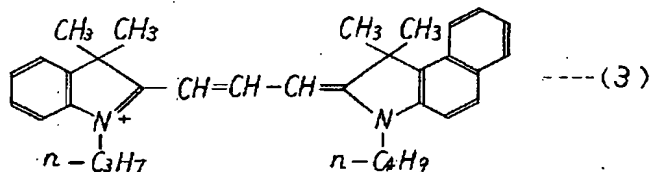
【化7】



----- (2)

※ ※ 【化8】

【0016】

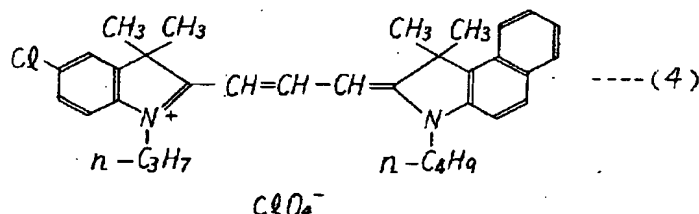


----- (3)

 ClO_4^-

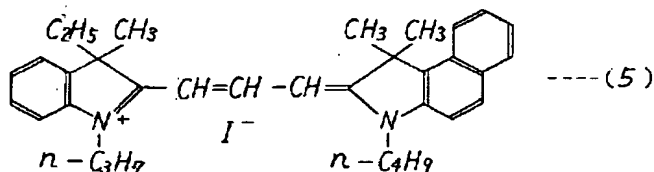
【0017】

【化9】



【0018】

* * 【化10】



【0019】上記記録層中に、一般式(1)で表されるトリメチンシアニン色素とともに、別の有機色素、例えば、従来使用されていたシアニン色素を含ませることができる。一般式(1)で表されるトリメチンシアニン色素と当該別の有機色素との混合比を適宜調整することにより、記録または再生光の波長特性に応じて吸収及び反射特性を最適化することができる。これにより、記録・再生特性を、例えば、633nm、635nm、638nm、639nm、657nm等の発振波長を有する種々の半導体レーザーとマッチングさせることが可能となる。

【0020】上記一般式(1)で表されるトリメチンシアニン色素を含む記録層には、シアニン色素の光安定性を向上し、または半導体レーザーでの記録時のビット形成の制御を容易にするため、ジチオール金属錯体、アミニウム化合物、ジイミニウム化合物、ニトロソ化合物、チオカルバミン酸金属錯体、フェロセン誘導体、アセチルアセトン金属錯体などの添加剤を加えてもよい。これらの添加剤は一種類もしくは二種類以上組み合わせ使用してもよい。添加剤の使用量はシアニン色素100重量部に対して、通常、1~100重量部である。さらに100重量部以上用いても良いが、シアニン色素の濃度が低くなるため、光記録媒体としての記録再生特性に不都合を生じる場合がある。

【0021】また、記録層には必要に応じてアクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、ポリビニルアルコールなどを加えてもよい。

【0022】記録層の形成には真空蒸着、スパッタ等のドライプロセスを用いてもよいが、ウェットプロセスを用いる方が製造コストの点で好ましい。ウェットプロセスとして、例えば、本発明で用いるトリメチンシアニン色素をメチルセルソルブ、エチルセルソルブ、ジアセト

ンアルコール、テトラフルオロプロパノール、メタノール等の溶剤に1~10%溶解させて、スピンコート法により成膜することができる。記録層の膜厚は、記録光照射により形成されるビット孔の深さ等を考慮して、20~300nmが好ましく、さらに30~200nmがより好ましい。

【0023】本発明の光記録媒体は、基板上に少なくとも記録層及び反射層を有する。または、記録層及び反射層それぞれを有する2枚の基板を基板が外側に位置するように互いに接着剤で貼り合わせた構造にすることもできる。

【0024】反射層は金、アルミニウム、銀、銅など任意の反射性物質またはこれらの材料を主成分とした合金を用いることができ、30~200nm程度の膜厚に形成することができる。また、反射率を向上させるために、記録層と反射層の間に光反射補助層を設けてもよい。光反射補助層に使用される材料としては、屈折率が基板、特にポリカーボネート基板の屈折率(約1.59)より大きな材料なら任意の材料を使用することができる。例えば、ポリオルガノシロキサンを用いることができる。この場合、モノメチルシロキサン等を記録層上に塗布した後、重合させることによって形成することができる。

【0025】反射層の上にさらに保護層を塗布することができ、保護層はSiO₂、SiN、AlNなどの無機材料や紫外線硬化性樹脂などの有機材料を使用することができる。

【0026】本発明の光記録媒体の基板は、光透過性の任意の材料を使用することができ、例えばポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート、ポリメチルペンテン、エポキシ等の透明樹脂材料、ガラス等の透明セラミック材料を用いることができる。基板は、透明樹脂材料

を射出成形したり、あるいは透明セラミック板の片面に紫外線硬化性樹脂のレプリカ層を形成するなどの方法（いわゆる2P法）によって、ブリフォーマットパターンを有し且つ中心部にセンター孔を持つ円盤状に加工される。

【0027】ブリフォーマットパターンは、記録／再生用のレーザービームを追従させるための案内溝及び案内溝によって確定される記録トラック及び／またはセクタのアドレスや基準クロックを表示するブリビットを含む。案内溝は前記センター孔と同心の渦巻き状もしくは同心円状に形成される。また、この案内溝をウォブル溝とすることで種々の情報をウォブル溝の周期から検出することもできる。また、案内溝およびブリビットは、それぞれ異なる深さに形成することもできる。以下の本実施例の光記録媒体ではウォブル溝を採用した。

【0028】上記記録層及び反射層それぞれを有する2枚の基板を貼り合わせたタイプの光記録媒体を製造する場合には、貼り合わせ用の接着剤としてホットメルト接着剤、紫外線硬化接着剤、エポキシ接着剤、シリコーン接着剤などを使用することができる。

【0029】本発明の第2の態様に従えば、記録層及び反射層が形成された2枚の基板を、基板がそれぞれ外側に位置するように貼り合わせた構造を有する光記録媒体であって、上記記録層にトリメチンシアニン色素を有することを特徴とする光記録媒体が提供される。

【0030】本発明の貼り合わせ型光記録媒体の記録層に使用されるトリメチンシアニン色素としては、インドカルボシアニン色素、チオカルボシアニン色素、キノチオカルボシアニン色素、キノカルボシアニン色素、キノチオカルボシアニン色素、オキサカルボシアニン色素などが挙げられるが、このなかでも前記一般式(1)で示したトリメチンシアニン色素が好ましい。

【0031】

【実施例】以下、本発明の光記録媒体の実施例を図面を用いて具体的に説明する。

【0032】実施例1

図1に、本発明に従う光記録媒体の構造の一例を示す。この光記録媒体10は、ウォブル溝22が形成された透明基板12(12')の面上に、記録層14(14')、反射層16(16')及び保護層18(18')を積層した積層体を、図1に示したように接着層20を介して張り合わせた構造を有する。かかる光記録媒体10を以下のようにして製造した。

【0033】透明基板12は、所定パターンが形成されたスタンプを装着した射出成型機を用いて、ポリカーボネート樹脂を射出成型して作製した。得られたポリカーボネート基板は、その一面にブリフォーマットパターンが形成され、直径120mm、厚さ0.6mmである。ブリフォーマットパターンには、記録／再生用のレーザービームを追従させるためのウォブル溝、ウォブル溝に

よって画定される記録トラック（トラックピッチ0.8μm）、セクタのアドレスや基準クロックを表示するブリビットが含まれる。

【0034】前記構造式(2)で表されるのトリメチンシアニン色素3重量部をエチルセルソルブ100重量部に溶解し、ポアサイズ0.25μmのメンブランフィルターを用いてろ過して色素溶液を作製した。この溶液を、上記のポリカーボネート基板12(12')にスピンコートにより塗布して平均膜厚80nmの記録層14(14')を形成した。この上に金をスパッタして膜厚100nmの反射層16(16')を成膜し、続いて紫外線硬化樹脂により膜厚3μmの保護層18(18')を形成した。このようにして作製した積層体2枚を、それらの保護層18、18'が内側になるように紫外線硬化型接着剤20で張り合わせて、図1に示した構造の光ディスクを得た。

【0035】実施例2

実施例1で用いた構造式(2)で表されるトリメチンシアニン色素に代えて前記構造式(3)で表されるトリメチンシアニン色素2.4重量部を用い、アミニウム化合物として日本火薬(株)製IRG002を0.6重量部用いて平均膜厚90nmの記録層を形成した以外は、実施例1と同様に光ディスクを作製した。

【0036】実施例3

構造式(2)で表されるトリメチンシアニン色素3重量部に代えて、構造式(2)で表されるトリメチンシアニン色素2重量部と別のシアニン色素である1,1'-ジブチル-3,3,3',3'-テトラメチル-4,5-4',5'-ジベンゾ-2,2'-インドカルボシアニンバクロレート1重量部を用いて平均膜厚110nmの記録層を形成した以外は、実施例1と同様に光ディスクを作製した。

【0037】実施例4

構造式(2)で表されるトリメチンシアニン色素3重量部に代えて、構造式(3)で表されるトリメチンシアニン色素2重量部と別のシアニン色素である1,1'-ジブチル-3,3,3',3'-テトラメチル-2,2'-インドカルボシアニンプロマイド1重量部を用いて平均膜厚100nmの記録層を形成した以外は、実施例1と同様に光ディスクを作製した。

【0038】比較例1

構造式(2)で表されるトリメチンシアニン色素3重量部に代えて、1,1'-ジブチル-3,3,3',3'-テトラメチル-2,2'-インドカルボシアニンプロマイド3重量部を用いた以外は、実施例1と同様に光ディスクを作製した。

【0039】これらの実施例1~4及び比較例1の光ディスクを波長639nmの半導体レーザーを搭載したバルステック工業製光ディスク評価装置DDU1000を用いて、線速3.8m/sで8-16信号を記録した。記録

後、同評価装置を用いて信号を再生し、反射率（ I_{top} ）及び変調度（ $I_{1,1}/I_{\text{top}}$ ）を測定した。表1に、実施例1～4及び比較例1の光ディスクの反射率（ I_{top} ）及び変調度（ $I_{1,1}/I_{\text{top}}$ ）をそれぞれ示す。

【0040】

【表1】

	反射率 (%)	変調度 (%)
実施例1	53	78
実施例2	58	73
実施例3	63	68
実施例4	65	66
比較例1	70	5

【0041】表1の実験結果からわかるように、比較例の光ディスクは変調度が極めて低く、記録感度が不足している。一方、構造式（2）及び（3）で表されるトリメチンシアニン色素を記録層に使用した実施例1～4の光ディスクは、従来のシアニン色素を用いた比較例の光ディスクに比べて反射率がわずかに低いものの、記録信号の再生に必要な十分な反射率（45%以上）を有しており、変調度は極めて高い。

【0042】また、従来のシアニン色素である1, 1'-ジブチル-3, 3, 3', 3'-テトラメチル-4, 5-4', 5'-ジベンゾ-2, 2'-インドカルボシアニンバークロレート等と構造式（2）及び（3）で表されるトリメチンシアニン色素を適当な混合比で混合して記録層中に用いることにより、反射率及び変調度を適宜調整することができる。このことより、記録・再生光に使用されるレーザーの特定の単色光（特定波長）に応じて本発明で用いるトリメチルシアニン色素と他のシアニン色素の混合比を調節すれば、630～660nmの波長域の任意の波長において、記録・再生に必要な記録

感度及び反射率を得ることができる。

【0043】以上、本発明の光記録媒体を実施例により説明してきたが、本発明はそれらに限定されず、上記実施例の変形例及び改良を含むことはいうまでもない。実施例3及び4において、特定の従来型のトリメチンシアニン色素を混合して用いたが、任意の色素を用いることができる。また、実施例の光記録媒体は、図1に示したように2枚貼り合わせ構造とし、基板上にそれぞれ光吸収層14, 14'を設けたが、一方の基板上のみに光吸収層を設けて他方の基板上に光吸収層を設けない、いわゆるダミー構造としてもよい。

【0044】

【発明の効果】本発明の光記録媒体は、前記一般式

（1）で表され、波長630～660nmに吸収帯を有するトリメチンシアニン色素を記録層に含むので、発振波長域が630～660nmに属する半導体レーザーを光源として記録再生することにより良好な記録感度で高密度記録ができるとともに、十分な強度の再生信号を得ることができる。また、トリメチンシアニン色素、特に、一般式（1）で表されるトリメチンシアニン色素を貼り合わせ型の光記録媒体の記録層に使用することにより高密度且つ高記憶容量の記録媒体を提供することができる。

【0045】本発明の光記録媒体の記録層中に、一般式（1）で表されるトリメチンシアニン色素とともに、別の有機色素、例えば、従来使用されていたシアニン色素を混合して含め、それらの色素の混合比を適宜調整することにより、記録または再生光の特定波長に応じて吸収及び反射特性を最適化することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例の光記録媒体の概略断面図である。

【符号の説明】

- 10 光記録媒体
- 12 透明基板
- 14 記録層
- 16 反射層
- 18 保護層
- 20 接着層

【図1】

